

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-004150

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

---

(51)Int.Cl. G02B 5/30  
C08J 7/04  
G02F 1/13363  
// C08L 1:00  
C08L 45:00  
C08L 69:00

---

(21)Application number : 2002-136587 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.05.2002 (72)Inventor : SHIMIZU AKIKO

---

(54) LAMINATED PHASE DIFFERENTIAL FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated phase differential film which has excellent uniformity, exhibits biaxial orientation as a whole and in which the optical characteristics of the biaxial orientation can be set over a wide range and which can be used to improve the visual field angle of a liquid crystal display device.

SOLUTION: The laminated phase differential film which is formed by laminating at least one coating layer having reflective index anisotropy on at least one side of a substrate consisting of a transparent resin film. The retardation value (R0) within the film plane is  $\geq 20\text{nm}$  and the retardation value (R40) measured by inclining the slow axis within the film plane by  $40^\circ$  as an axis of inclination and the retardation value (R') in the thickness direction of the film calculated from the retardation value (R0) within the film plane are greater than 40 nm. The laminated phase differential film is combined with a liquid crystal cell to provide the liquid crystal display device.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
G02F 1/1363

(11) 공개번호 특2003-0088870  
(43) 공개일자 2003년11월20일

(21) 출원번호	10-2003-0029264
(22) 출원일자	2003년05월09일
(30) 우선권주장	JP-P-2002-00136587 2002년05월13일 일본(JP)
(71) 출원인	스미또모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤
(72) 발명자	일본국 오사까쵸 오사까시 주오구 기타하마 4쵸메 5-33 시미즈마끼코
(74) 대리인	일본에히메켄니이하마시나카스카쵸1-3-3065 특허법인코리아나

상사검구 : 없음

(54) 적층 위상차 필름 및 상기 필름을 이용한 액정 표시장치

요약

본 발명의 목적은, 균일성이 우수하고, 전체로서 이축(二軸) 광학 특성을 나타내고, 광범위에 걸쳐 이축 광학 특성을 설정할 수 있는 적층 위상차 필름을 제공하는 것이다. 기판으로서 투명 수지 필름 및 기판의 적어도 한쪽 표면에 적층된 굴절률 이방성을 갖는 하나 이상의 코트(coat)층을 포함하는 적층 위상차 필름으로 상기 목적을 달성하고, 여기에서 면내 지연값(R<sub>e</sub>)은 20 nm 이상이고, 필름 지상(遲相)축 부근 40°를 포함하여 측정되는 지연값(R<sub>o</sub>) 및 면내 지연값(R<sub>e</sub>)으로부터 산출되는, 필름 두께 방향에서의 지연값(R')은 40 nm 초과이다.

발명자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정 표시장치의 시야각을 향상시키는데 사용되는 적층 위상차 필름에 관한 것이다. 본 발명은 또한 적층 위상차 필름을 포함하는 액정 표시장치에 관한 것이다.

액정 표시장치(이하, LCD로 참조)를 소형 장치로부터 대형 표시장치 성능을 갖는 것까지의 범위의 평면 패널 표시장치로서 널리 사용하여 왔다. 그러나, 상기 LCD는, 경사각으로부터 보는 경우, 표시 특성이 악화되고; 예를 들어, 콘트라스트가 저하되거나 명도가 단조 내에서 역전하는 단조 반전이 발생하는 시야각 특성을 갖는다. 그러므로, 상기 문제점의 해결을 강력히 요구하고 있다.

최근, 상기 시야각 특성을 향상시키기 위한 LCD 시스템에 대해, 수직 배향 네마틱형 액정 표시장치(이하, VA-LCD로 참조)를, 예를 들어, 일본 특허 No. 2548979에 개시된 바와 같이 개발하여 왔다. SID 97 DIGEST의 845 내지 848쪽에 기재된 바와 같이, 필름 표면에 대해 수직 방향으로 광학 축을 갖는 2개의 음성 단일축 위상차 필름을 액정 셀의 위아래로 배치시켜 광범위 시야각의 특성을 제공할 수 있는 배열을 VA-LCD가 갖고, 상기 LCD에서, 면내 지연값이 50 nm인 양성 굴절률 이방성을 갖는 단일축 배향 위상차 필름을 사용하여 광범위 시야각 특성을 달성할 수 있다는 것이 공지되어 있다. 필름 표면에 대해 수직 방향으로 광학 축을 갖는 음성 단일축 배향 위상차 필름 및 양성 굴절률 이방성을 갖는 단일축 배향 위상차 필름을 조합시킨 위상차 판은 전체적으로 이축 배향 위상차 필름과 동일한 광학 특성을 제공한다.

더욱이, VA-LCD 이외에, 예를 들어, 시야각을 향상시키기 위해 이축 배향 위상차 필름을 90° 트위스트된 네마틱 액정 표시장치에서 사용하는 방법이 공지되어 있다. 열가소성 중합체로부터 제조된 필름을 이축 연신시킴으로써 이축 배향 위상차 필름을 수득한다는 것이 공지되어 있다. 이축 배향에 사용되는 장치에 대해, 필름 조각을 이축 연신시킬 수 있는 실험 장치 또는 패키지 필름 등을 제조하는데 종래 사용되는 동시 이축 연신기가 공지되어 있지만, 실험 장치에서, LCD에 적합한 충분히 큰 필름인 다량의 위상차 필름을 제조하는 것이 어렵고; 반대로, 동시 이축 연신기는 LCD에 충분히 적용되는 지연값의 균일성, 지상축 방향의 균일성 및 대면적에서의 표면 특성(균일 없이)을 달성할 수 없다. 더욱이, LCD에 사용되는 위상차 필름 제조를 위한 종래 연신기를 사용하는 경우, 비록 충분한 균일성을 대면적이 수득되어도, 생성 광학 특성이 이미 이축 배향에서 매우 제한된 범위를 가질 뿐이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 발명가들은 상기 언급된 문제점을 해결하기 위해 예의 연구를 하여, 결국 기판으로서 투명 수지 필름 및 기판의 적어도 한쪽 표면에 적층된 굴절률 이방성을 갖는 하나 이상의 코트층을 포함하고, 여기에서 면내 지연값은 특정값을 갖고, 필름 지상축 부근 40°를 포함하여 측정되는 지연값 및 면내 지연값으로부터 산출되는, 필름 두께 방향에서의 지연값은 특정 값을 갖는 적층 위상차 필름을 개발하였고; 그래서, 목적 광학 특성을 수득할 수 있고, 결국 본 발명을 달성하였다.

그러므로, 본 발명의 목적은, 균일성이 우수하고, 전체적으로 이축 배향성을 나타내고, 광범위에 걸쳐 이축 배향 광학 특성을 설정할 수 있는 적층 위상차 필름을 제공하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 광범위 면적에 걸쳐 균일하게 광학 특성을 나타내는 적층 위상차 필름을 제공하는 것이다. 본 발명의 기타 목적은 상기 적층 위상차 필름을 이용함으로써 향상된 시야각을 갖는 액정 표시장치를 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명은 기판으로서 투명 수지 필름 및 기판의 적어도 한쪽 표면에 적층된 굴절률 이방성을 갖는 하나 이상의 코트층을 포함하고, 여기에서 면내 지연값( $R_0$ )은 20 nm 이상이고, 필름 면내 지상축 부근 40°를 포함하여 측정되는 지연값( $R_{90}$ ) 및 면내 지연값( $R_0$ )으로부터 산출되는, 필름 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )은 40 nm 초과인 적층 위상차 필름을 제공한다.

상기 언급된 적층 위상차 필름에서, 굴절률 이방성을 갖는 코트층은, 예를 들어, 액정 조성물 또는 액정 조성물을 경화시킴으로써 수득되는 재료를 포함할 수 있다. 더욱이, 코트층은 유기 용매에 분산될 수 있는 유기 점도 화합물을 함유하는 층을 포함할 수 있다. 부가적으로, 상기 코트층은 가용성 폴리이미드의 용액으로부터 제조되는 폴리이미드의 단독중합체 또는, 음성 굴절률 이방성을 나타내는, 폴리이미드, 폴리메스테르, 폴리(아미드-아미드), 또는 폴리(에스테르-아미드)로부터 유도되는 강성 막대형 중합체를 포함하는 층을 포함할 수 있다. 더욱이, 상기 코트층은 상이한 굴절률을 갖는 재료로 구성된 교대 퇴적층으로 형성되는 다층 박막을 포함할 수 있다.

적층 위상차 필름을 효과적으로 적용시켜 액정 표시장치의 시야각 특성을 향상시킬 수 있다. 그러므로, 본 발명은 또한 상기 언급된 적층 위상차 필름의 하나 이상의 시트 및 액정 셀을 포함하는 액정 표시장치를 제공한다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 적층 위상차 필름의 기판으로서 사용되는 투명 수지 필름을 필름 면내로 바람직하게 배향시키고, 면내 지연값( $R_0$ 로 표시)이 바람직하게는 20 nm 이상이다. 더욱이, 박막 트랜지스터 등에 의해 구동되는 트랜지스터 내마막 액정 표시장치(TFT-TN-LCD) 및 VA-LCD 등의 시야각을 효과적으로 보상하기 위해, 기판의 필름 면내의 지연값( $R_0$ )은 때때로 20 내지 160 nm, 또는 가시광선의  $\lambda/2$  부근인 250 내지 300 nm 인 것이 필요할 수 있다.

기판의 투명 수지 필름은, 예를 들어, 폴리카보네이트 수지, 고리형 폴리올레핀 수지, 또는 셀룰로오스 수지를 포함할 수 있다. 이것을 14 인치 이상의 대형 LCD 용 시야각 보상 필름으로 사용하는 경우, 접착제를 이용함으로써 액정 셀과 편광체 사이에 배치되면서 고온에 노출시, 지연값은 열에 의해 발생하는 응력으로 인해 일탈할 수 있거나, 투과형 액정 표시장치의 경우 후광열에 의해 발생하는 응력의 일탈로 인해 확실성이 부족해질 수 있고, 표시장치의 콘트라스트 및 불규칙성이 감소될 수 있다. 자체에 부과된 상기 응력을 갖는 조건 하에 적용시, 광탄성률의 절대값이  $10^{-4} \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyne}$  이하인 변성 또는 공중합체 폴리카보네이트 수지, 고리형 폴리올레핀 수지 또는 셀룰로오스 수지를 사용하여 지연값의 균일성 퇴보를 예방할 수 있다.

바람직한 투명 수지 필름은 용매 주조 방법, 저 잔류 응력 등을 갖는 정밀 압출 방법으로 필름을 제조하고, 필요한 광학 특성을 제공하기 위해 연신 공정을 통해 수득된 필름을 배향시킴으로써 제조되는 필름이다. 상기 필름 형성 공정에서, 두께 균일성이 우수한 필름을 수득하는 것이 가능한 관점으로부터, 상기 언급된 수지를 적당한 용매에 용해시키고, 여기에서 연신되기 위해 생성 용액을 스테인레스강 벨트, 드럼, 또는 이형 필름(예컨대 플리에틸렌 테레프탈레이트)에 붓고, 건조시킨 후, 필름으로 형성되기 위해 생성물을 벨트, 드럼 또는 이형 필름으로부터 분리시키는 용매 주조 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

연신 및 배향 공정의 방법은, 예를 들어, 용매 주조 방법으로 수득된 필름을 텐터(tenter) 횡 단일축 배향 방법, 저 배율 롤 대 롤 중 단일축 배향 방법 등으로 배향시키는 방법들을 포함하고, 여기에서, 벨트, 드럼 또는 이형 필름으로부터의 분리 공정, 또는 건조 공정 동안, 용매 주조 방법으로 필름의 제조시, 약간의 장력을 가하여 필름 형성 방향으로 단일축 배향 공정을 실시한다. 적층 위상차 필름의 면내 지연값( $R_0$ )으로서 약 100 nm 이상의 값을 요구하는 경우, 텐터 횡 단일축 배향 방법 및 저 배율 롤 대 롤 중 단일축 배향 방법으로 필름을 배향시키는 방법을 바람직하게 사용한다. 반대로, 상대적으로 작은 값, 예컨대 약 20 nm 내지 약 100 nm 를  $R_0$ 로서 요구하는 경우, 필름용 용매의 주조시 또는 압출 공정 후 필름의 권취시 단일축 연신 공정을 실시하는 방법을 바람직하게 사용한다. 연신 공정으로 제공되는 배향을 요구하는 면내 지연값( $R_0$ )으로 측정하고; 그러므로, 텐터 횡 배향 방법으로 제공되는 정도로 단일축 배향 또는 이축 배향을 가질 수 있다.

본 발명의 적층 위상차 필름에서, 굴절률 이방성을 갖는 코트층을 기판으로서 투명 수지 필름에 적층시켜 전체 필름이 전체적으로 이축 배향 특성을 나타낸다. 바람직한 방식에서, 기판으로서 투명 수지 필름은 면내 지연을 갖고, 두께 방향에서 음성 굴절률 이방성을 갖는 코트층을 추가로 여기에 적층시켜, 이축 배향 특성에서 불충분성을 보상함으로써, 필름은 전체적으로 이축 배향 특성을 나타낸다.

굴절률 이방성을 갖는 코트층에 대해, 특별히 제한되지 않고, 두께 방향에서 음성 굴절률 이방성을 나타내는 한 입의 층을 사용할 수 있고, 예를 들어, 하기 층을 사용할 수 있다:

· 액정 화합물 또는 액정 화합물을 경화시킴으로써 수득되는 재료를 포함하는 층;

일본 특허 No. 10-104428A 에 개시된 바와 같이, 유기 용매에 분산될 수 있는 유기 점토 화합물 1 종 이상을 포함하는 층;

094/24191 에 개시된 바와 같이, 가용성 폴리이미드의 용액으로부터 제조되는 폴리이미드의 단독중합체를 포함하는 층;

096/11967 에 개시된 바와 같이 음성 굴절률 이방성을 나타내는, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리(아미드-이미드), 또는 폴리(에스테르-이미드)로부터 유도되는 강성 막대형 중합체를 포함하는 층;

미국 특허 No. 5,196,953 에 개시된 바와 같이, 상이한 굴절률을 갖는 재료로 구성된 교대 퇴적층으로 형성되는 다층 박형 필름을 포함하는 층.

액정 화합물 또는 액정 화합물을 경화시킴으로써 수득되는 재료를 포함하는 층을 코트층으로서 사용하는 경우, 두께 방향에서 음성 굴절률 이방성을 나타내기 위해 액정 화합물이 배향될 필요가 있다. 배향 방식은 사용되는 액정 화합물의 종류에 따라 상이하고, 예를 들어, 두께 방향에서 음성 굴절률 이방성의 제조 관점으로부터, 디스코릭 액정 화합물 적용의 경우, 대면하는 디스크면을 갖는 호메오트로픽 배향을 바람직하게 사용하고, 막대형 네마틱 액정 화합물 적용의 경우, 270° 이상의 트위스트를 갖는 수퍼 트위스트된 배향 등이 바람직하게 사용된다. 대안적으로, 기판에서 사용되는 투명 수지 필름에 속하는 면 내 굴절률 이방성의 지상축에 직교 방향에서 면 내 지상축 방향을 갖는 동질 배향 또는 혼성 배향을 갖는 액정 층을 중첩시켜 필요한 광학 특성을 수득할 수 있다. 액정 화합물을 배향시키는 방법에는 대해, 특별히 제한되지 않고, 일반적인 방법, 예컨대 배향층의 적용, 러빙, 키랄 도판트의 첨가 및 광 조사를 채택할 수 있다. 더욱이, 액정 화합물을 배향시킨 후, 액정 화합물을 경화시켜 배향을 고정시킬 수 있거나, 액정 특성을 유지시켜 온도 보상과 같은 기능을 제공할 수 있다.

예를 들어, 일본 특허 No. 10-104428A 에 개시된 바와 같이, 유기 용매에 분산될 수 있는 유기 점토 화합물 1 종 이상을 포함하는 층을 코트층으로서 사용하는 경우, 단일 코트층을 형성하는 기판이 평면이면, 유기 점토 화합물의 단위 결정의 층을 면과 평행으로 배향시키고, 기판 면에 대해, 면내 방향에서 무작위로 배향시킨다. 그러므로, 부가적 특정 배향 공정 없이, 필름 면내 굴절률이 필름 두께 방향에서의 굴절률보다 큰 굴절률 구조를 제공할 수 있다.

상기 언급된 일본 특허 No. 10-104428A 에 개시된 바와 같이, 유기 점토 화합물은 유기 물질과 점토 광물 사이의 복합체이고, 더욱 구체적으로, 예를 들어, 층상 구조를 갖는 점토 광물과 유기 화합물 사이의 복합체로서 제조된다. 층상 구조를 갖는 점토 광물에 대해, 이의 예는 스멕타이트 재료 및 팽윤성 운모를 포함하고, 이들을 이의 양이온 교환 기능을 통해 유기 화합물과 조합시킬 수 있다. 이들 중에서, 스멕타이트 재료가 또한 투명성에서 우수하고, 바람직하게 사용된다. 스멕타이트 재료에 대해, 이의 예는 헥타이트, 몬토모릴로나이트 및 벤토나이트, 및 치환 재료, 이들의 유도체 및 혼합물을 포함한다. 이들 중에서, 화학적으로 합성되는 것들을 불순물이 없는 관점으로부터 바람직하게 사용하고 우수한 투명성을 갖는다. 특히, 입자 크기를 작은 수준으로 조절하는 합성 헥타이트는 가시광선의 산란을 감소시킬 수 있고 바람직하게 사용된다. 점토 광물과 조합되는 유기 화합물에 대해, 이의 예는 점토 광물의 산소 원자 및 하이드록실기와 반응할 수 있는 화합물 및 교환성 양이온으로 이온 교환될 수 있는 이온성 화합물을 포함하고, 특별히 제한되지 않으며, 유기 점토 화합물이 유기 용매에 팽윤되거나 분산되는 한 임의의 화합물을 사용할 수 있고; 특정에는 질소 함유 화합물 등이다. 질소 함유 화합물은, 예를 들어, 알차, 이차 및 삼차 아민, 4차 암모늄 화합물, 요소 및 하이드라진을 포함할 수 있다. 이들 중에서, 상기 화합물이 양이온 교환을 용이하게 실시할 수 있는 관점으로부터 4차 암모늄 화합물이 바람직하게 사용된다.

유기 용매에 분산될 수 있는 상기 유기 점토 화합물을 바람직하게는 기판 상의 코트층의 형성의 용이성, 광학 특성의 발전성 및 기계적 성질의 관점으로부터 소수성 수지와 조합으로 사용한다. 유기 점토 화합물과 조합으로 사용되는 소수성 수지에 대해, 지극성의 유기 용매, 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 자일렌에 용해되는 수지가 바람직하게 사용된다. 더욱이, 적용 위상차 필름을 15 인치 이상의 대형 액정 표시 장치에 적용하는 것이 요구되는 우수한 내습성과 내열성 및 조작성을 얻기 위해, 투명 수지 필름에 대해 높은 소수성 및 강력한 전착성을 갖는 재료를 바람직하게 사용한다. 바람직한 소수성 수지에 대해, 이의 예는 폴리비닐 아세탈 수지 예컨대 폴리비닐 부티랄 및 폴리비닐 포르말, 셀룰로오스 수지, 예컨대 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 아크릴성 수지 및 메타크릴성 수지를 포함한다. 특히, 가장 바람직한 수지는 부틸 아크릴레이트 수지 및 디시클로펜타dien 메타크릴성 수지이다. 예비 중합된 상기 수지를 사용할 수 있거나, 필름 형성 공정 동안 열경화 또는 자외선 경화 방법을 통해 단량체 또는 올리고머를 이용함으로써 상기 수지를 중합시킬 수 있다. 더욱이, 복수의 상기 수지를 혼합 방식으로 사용할 수 있다.

기계적 특성 예컨대 유기 점토 화합물 및 소수성 수지를 포함하는 층에서의 균열 방지 향상 관점으로부터, 유기 용매에 분산될 수 있는 유기 점토 화합물 및 소수성 수지의 비율에 대해, 전자 : 후자의 중량비로 바람직하게는 1 : 2 내지 10 : 1 이다. 유기 점토 화합물을 투명 수지 필름의 기판에 적용하면서, 유기 용매에 분산시킨다. 소수성 수지를 동시에 사용하는 경우, 상기 소수성 수지를 또한 유기 용매에 분산 또는 용해시킨다. 상기 분산 용액의 고체 성분 농도는 범위가 제조후 분산액이 수일 동안 결빙되거나 불투명성이 없는 한 특별히 제한되지 않는다. 유기 점토 화합물 및 소수성 수지의 전체 고체 성분 농도는 통상 약 3 내지 약 15 중량% 범위이다. 최적 고체 성분 농도는 유기 점토 화합물 및 소수성 수지의 개별 종류 그리고 2 가지 재료의 조성비에 따라 상이하고; 그러므로, 조성물 각각에 대해 설정한다. 더욱이, 각종 첨가제, 예컨대 기판에 필름 형성시 코팅성 향상용 점도 조정제 및 추가로 소수성 및/또는 내구성 향상용 가교제를 여기에 첨가할 수 있다.

코트층에 대해, 094/24191 에 개시된 바와 같이, 가용성 폴리이미드의 용액으로부터 제조되는 폴리이미드의 단독중합체를 포함하는 층을 사용할 수 있거나, 096/11967 에 개시된 바와 같이, 음성 굴절률 이방성을 나타내는 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리(아미드-이미드) 또는 폴리(에스테르-이미드)로부터 제조되는 강성 막대형 중합체를 포함하는 층을 또한 사용할 수 있다. 기판으로서 필름 위로 구조하는 경우, 각각의 상기 가용성 중합체는 이의 자기 배향 공정을 통한 기판 필름 표면과 평행으로 배열된 이의

주사슬을 가져 음성 굴절률 이방성을 나타내고; 그러므로, 코트층의 두께를 변화시키는 방법 이외에, 주사슬의 선형성 및 강성을 변화시킴으로써 굴절률 이방성의 정도를 조절할 수 있다.

미국 특허 No. 5,196,953 에 개시된 바와 같이, 상이한 굴절률을 갖는 재료를 교대로 퇴적시킴으로써 형성되는 다층 박형 필름을 포함하는 층을 코트층으로서 사용하는 경우, 개별 층의 두께 및 개별 층의 굴절률이 상기 미국 특허의 상세한 설명에 따라 고안되어 필요한 음성 굴절률 이방성을 수득한다.

본 발명에서, 상기 기재된 바와 같이, 투명 수지 필름으로 제조되는 기판 상에 굴절률 이방성을 갖는 코트층을 적층시킴으로써 위상차 필름을 제조하고, 굴절률 이방성을 갖는 코트층과 투명 기판 사이의 접착성을 추가로 강화시키기 위해, 프라이머 층을 투명 기판 상에 형성할 수 있거나, 투명 기판을 표면 처리시킬 수 있다. 프라이머 층에 대해, 특별히 제한되지 않고, 굴절률 이방성을 갖는 코트층을 기판에 균일하게 적용하고, 접착 강도를 향상시킬 수 있는 한, 임의 코트층을 사용할 수 있고; 예를 들어, 수지 에텐대 우레탄 수지, 아크릴성 수지 및 메타크릴성 수지를 사용할 수 있다. 표면 처리 방법에 대해, 특별히 제한되지 않고, 굴절률 이방성을 갖는 코트층을 기판 상에 균일하게 적용하고, 접착 강도를 향상시킬 수 있는 한, 임의 방법을 사용할 수 있고; 예를 들어, 코로나 처리를 사용할 수 있다.

투명 수지 기판 상에 굴절률 이방성을 갖는 코트층을 형성하는 방법 및 프라이머 층을 투명 수지 기판 상에 형성하는 방법에 대해, 특별히 제한되지 않고, 각종 종래 코트 방법을 중의 임의 방법, 에텐대 직접 그라비어 방법, 역 그라비어 방법, 잉로 코트 방법, 폼마 코트 방법 및 바 코트 방법을 사용할 수 있다. 이들 중에서, 백업 롤의 사용 없이 폼마 코트 방법 및 잉로 코트 방법을 바람직하게는 우수한 두께 정밀성의 관점에서부터 사용한다.

코트층의 두께는, 투명 수지 필름의 광학 특성과 조합되는 방식으로 전체적으로 적층 위상차 필름에 요구되는 광학 특성, 특히 이축성을 제공할 수 있는 한 제한되지 않을 수 있다. 달리, 위상차 필름에 최종적으로 요구되는 광학 특성에 대해, 코트층의 두께를 적당히 선택하여 투명 수지 필름의 광학 특성에서 부족한 부분을 충분히 보상시킬 수 있는 광학 특성을 제공한다.

적층 위상차 필름에 요구되는 두께 방향에서 이축성 및 굴절률 이방성이 미의 적용에 따라 상이하다. 두께 방향에서 이축성 및 굴절률 이방성을 하기 수학적 (1) 로 정의되는 필름 두께 방향에서 지연값( $R'$ )으로 나타내고, 상기 값을 필름 지상축 부근  $40^\circ$  를 포함하여 측정되는 지연값( $R_o$ ) 및 필름 면내 지연값( $R_e$ )으로부터 산출된다:

$$R' = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

[식중,  $n_z$  : 필름 면내의 지상축 방향에서의 굴절률;

$n_x$  : 필름 면내의  $n_z$  에 수직인 방향에서의 굴절률;

$n_z$  : 필름 두께 방향에서의 굴절률;

$d$  : 필름 두께].

예를 들어, 적층 위상차 필름의 면내 지연값( $R_o$ )을 약 20 내지 약 300 nm 의 범위로 설정할 수 있고, 필름 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )을 바람직하게는 약 50 내지 약 1200 nm 의 범위로 설정한다. 더욱 바람직하게는, 필름 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )을 약 50 내지 약 300 nm 의 범위로 설정한다. 더욱 구체적으로, VA-LCD, TFT-TN-LCD 등의 시야각을 효과적으로 보상하기 위해, 적층 위상차 필름의 면내 지연값( $R_o$ )을 바람직하게는 20 내지 160 nm 범위, 또는 가시광선 파장의 1/2 근처에서 250 내지 300 nm 범위로 설정한다. 적층 위상차 필름의 면내 지연값( $R_o$ )을 20 내지 160 nm 범위로 설정하는 경우, 미의 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )을 바람직하게는 50 내지 300 nm 범위로 설정하고; 더욱이, 적층 위상차 필름의 면내 지연값( $R_o$ )을 가시광선의  $\lambda/2$  근처에서 250 내지 300 nm 범위로 설정하는 경우, 미의 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )을 바람직하게는 500 내지 1200 nm 범위로 설정한다.

본 발명의 적층 위상차 필름을 LCD 에 적용시, 적층 위상차 필름의 하나 이상의 시트를 액정 셀과 사용한다. 더욱이, 편광 필름으로 적용되는 적층 위상차 필름을 액정 셀과 사용할 수 있다. 적층 위상차 필름을 편광 필름 또는 액정 셀로 적용시키는 경우, 아크릴형 등의 접착제를 사용할 수 있다. 접착제의 두께는 통상 약 15 내지 30  $\mu$ m 범위로 설정된다. LCD 에 대한 적용 공정에 대해, 적층 위상차 필름을 한쪽의 편광 필름과 액정 셀 사이에 중첩시킬 수 있거나, 한쪽에 집합적으로 배치시, 필름 두께가 너무 두꺼워 적용 공정을 어렵게 하는 경우, 적용 공정이 LCD 의 표시장치 특성을 손상시키지 않는 한, 적층 위상차 필름을 분할된 방식으로 편광 필름의 위 또는 아래와 액정 셀 사이에 중첩시킬 수 있다. 더욱이, 적층 위상차 필름의 코트층 측 또는 투명 수지 필름의 기판 측이 액정 셀 측과 대면하는 지에 관한 LCD 상의 적용 순서에 대해, LCD 의 특성 예컨대 시야각을 최적화시키기 위해 측정한다.

실시예

하기 설명은 실시예를 참조로 자세히 본 발명을 설명할 것이고; 그러나, 본 발명이 상기 실시예에 제한되는 의도는 아니다. 하기 실시예에서, 합량 또는 사용량을 나타내는 % 는 다른 특별한 지시가 없는 한 중량 기준이다. 하기 실시예에서 코트층의 형성에 사용되는 재료를 아래 나열한다.

(A) 유기 점도 화합물

상표명 'LUCENTITE STN' : Co-op CHEMICAL CO., Ltd. 에 의해 제조되고, 합성 헥소라이트 및 4차 암모늄 화합물로 구성되고, 고 극성 용매에서 우수한 분산성을 갖는다.

상표명 'LUCENTITE SPN' : Co-op CHEMICAL CO., Ltd. 에 의해 제조되고, 합성 액토티라이트 및 4차 암모늄 화합물로 구성되고, 비극성 용매에서 우수한 분산성을 갖는다.

(B) 소수성 수지

상표명 'Denka Butyral #3000-K' : Denki Kagaku Kogyo CO., LTD. 에 의해 제조되고, 폴리비닐 알콜의 알데히드 변성 수지이다.

상표명 'ARON S1601' : TOAGOSEI CO., LTD. 에 의해 제조되고, 부틸아크릴레이트로 주로 구성된 아크릴성 수지이다.

상표명 'Yanaresin MKV-115' : Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. 에 의해 제조되고, 디시클로펜타닐 메타크릴레이트로 주로 구성된 메타크릴성 수지이다.

더욱이, 물성치의 측정 및 샘플의 평가를 하기 방법으로 실시하였다:

(1) 면내 지연값( $R_0$ )

상기 값은 OJI SCIENTIFIC INSTRUMENTS Ltd. 에 의해 제조되는 'KOBRA-21AD H' 를 이용하여 회전 분석기 방법을 통해 559 nm 파장의 단색성을 이용함으로써 측정된다.

(2) 필름 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )

$R_0$  를 이용하여, 지상측 부근  $40^\circ$  를 포함하여 측정되는 지연값( $R_{40}$ ), 위상차 필름의 두께( $d$ ) 및 위상차 필름의 평균 굴절률( $n_0$ ),  $n_x$ ,  $n_y$  및  $n_z$  를 하기 수학적 (2) 내지 (4) 를 통해 컴퓨터 수치 계산으로 측정하고, 그 다음 수학적 (1) 에 대해, 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )을 계산한다. 여기에서, 기판 필름의 면내 지연값이  $R_0$  이고, 기판 필름의 두께 방향에서의 지연값이  $R'$  이고, 코트층의 면내 지연값이  $R_{40}$  이고, 기판 필름의 두께 방향에서의 지연값이  $R'$  이고, 전체 적층 위상차 필름의 면내 지연값이  $R_0$  이고 전체 적층 위상차 필름의 두께 방향에서의 지연값이  $R'$  인 것으로 추정한다.

[수학적 1]

$$R' = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$$

$$R_0 = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_{40} = (n_x - n_y') \times d / \cos(\theta)$$

$$(n_x + n_y + n_z) / 3 = n_0$$

[식중,

$$\theta = \sin^{-1}[\sin(40^\circ) / n_0]$$

$$n' = n \times n_z / [n^2 \times \sin^2(\theta) + n_z^2 \times \cos^2(\theta)]^{1/2}.$$

실시예 1

두께 80  $\mu\text{m}$  의 트리아세틸 셀룰로오스 필름('KONICA TAC KC80CA' : KONICA CORPORATION 에 의해 제조되는 상표명)를 물 대 물 길이 단일측 배향 방법으로 연신시켜  $R_0 = 25 \text{ nm}$  및  $R' = 56 \text{ nm}$  의 기판 필름을 수득하였다. 상기 기판 필름에 콩마 코터(coater)를 이용함으로써 폴리비닐 알콜의 알데히드 변성 수지 'Denka Butyral #3000-K' 2.50 %, 유기 점토 화합물 'LUCENTITE SPN' 5.63 %, 유기 점토 화합물 'LUCENTITE SPN' 1.87 %, 톨루엔 63.0 %, 메틸렌 클로라이드 18.0 % 및 아세트 9.0 % 를 함유하는 유기 용매 분산 용액을 연속 적용하여 건조 후 필름 두께를 10  $\mu\text{m}$  로 설정하고;  $R_0 = 0 \text{ nm}$  및  $R' = 122 \text{ nm}$  의 코트층을 여기에 적층시켰다. 상기 수득된 적층 위상차 필름의 광학 특성은  $R_0 = 25 \text{ nm}$  및  $R' = 178 \text{ nm}$  이었다.

실시예 2

실시예 1 과 동일한 두께 80  $\mu\text{m}$  의 트리아세틸 셀룰로오스 필름을 물 대 물 길이 단일측 배향 방법으로 연신시켜  $R_0 = 22 \text{ nm}$  및  $R' = 40 \text{ nm}$  의 기판 필름을 수득하였다. 상기 기판 필름에 콩마 코터를 이용하여 실시예 1 에서 사용된 바와 동일한 조성을 갖는 유기 점토 화합물 및 수지를 함유하는 유기 용매 분산 용액을 연속 적용하여 건조 후 필름 두께를 6.2  $\mu\text{m}$  로 설정하고;  $R_0 = 0 \text{ nm}$  및  $R' = 95 \text{ nm}$  의 코트층을 여기에 적층시켰다. 상기 수득된 적층 위상차 필름의 광학 특성은  $R_0 = 22 \text{ nm}$  및  $R' = 135 \text{ nm}$  이었다.

### 실시예 3

두께 120  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 변성 중합체 필름을 롤 대 롤 길이 단일축 배향 방법으로 연신시켜  $R_0 = 40$  nm 및  $R' = 130$  nm의 기관 필름을 수득하였다. 상기 기관의 필름 표면을 70  $\mu\text{m}^2/\text{분}$ 의 조건 하에 코로나 처리시키고, 여기에 폼 코터를 이용하여 마크릴성 수지 'ARON S1601' 1.5%, 메타크릴성 수지 'Vanacresin MKV-115' 1.5%, 유기 점토 화합물 'LUCENTITE STN' 6.75%, 유기 점토 화합물 'LUCENTITE SPN' 2.25%, 몰루엔 70.4% 및 메틸렌 클로라이드 17.6%를 함유하는 유기 용매 분산 용액을 연속 적용하여 건조 후 필름 두께를 7.5  $\mu\text{m}$ 로 설정하고;  $R_0 = 0$  nm 및  $R' = 60$  nm의 코트층을 여기에 적용시켰다. 상기 수득된 적층 위상차 필름의 광학 특성은  $R_0 = 40$  nm 및  $R' = 220$  nm이었다.

### 실시예 4

두께 120  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 변성 중합체 필름을 롤 대 롤 길이 단일축 배향 방법으로 연신시켜  $R_0 = 60$  nm 및  $R' = 130$  nm의 기관 필름을 수득하였다. 상기 기관의 필름 표면을 70  $\mu\text{m}^2/\text{분}$ 의 조건 하에 코로나 처리시키고, 여기에 폼 코터를 이용하여 실시예 3에서 사용된 바와 동일한 조성을 갖는 유기 점토 화합물 및 수지를 함유하는 유기 용매 분산 용액을 연속 적용하여 건조 후 필름 두께를 6.6  $\mu\text{m}$ 로 설정하고;  $R_0 = 0$  nm 및  $R' = 64$  nm의 코트층을 여기에 적용시켰다. 상기 수득된 적층 위상차 필름의 광학 특성은  $R_0 = 60$  nm 및  $R' = 194$  nm이었다.

### 실시예 5

두께 100  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 변성 중합체 필름을 롤 대 롤 길이 단일축 배향 방법으로 연신시켜  $R_0 = 50$  nm 및  $R' = 90$  nm의 기관 필름을 수득하였다. 상기 기관의 필름 표면을 70  $\mu\text{m}^2/\text{분}$ 의 조건 하에 코로나 처리시키고, 여기에 폼 코터를 이용하여 실시예 3에서 사용된 바와 동일한 조성을 갖는 유기 점토 화합물 및 수지를 함유하는 유기 용매 분산 용액을 연속 적용하여 건조 후 필름 두께를 8  $\mu\text{m}$ 로 설정하고;  $R_0 = 0$  nm 및  $R' = 115$  nm의 코트층을 여기에 적용시켰다. 상기 수득된 적층 위상차 필름의 광학 특성은  $R_0 = 50$  nm 및  $R' = 205$  nm이었다.

### 실시예 6

용매 주조 공정으로 형성되고 주조 후 분리 공정 및 건조 공정에서 필름 형성 방향으로 약간 신장되는, 두께 160  $\mu\text{m}$ 의 셀룰로오스 변성 중합체 주조 필름( $R_0 = 16$  nm 및  $R' = 71$  nm)의 표면을 70  $\mu\text{m}^2/\text{분}$ 의 조건 하에 코로나 처리시키고, 여기에 염료 코터를 이용하여 실시예 1에서 사용된 바와 동일한 조성을 갖는 유기 점토 화합물 및 수지를 함유하는 유기 용매 분산 용액을 연속 적용하여 건조 후 필름 두께를 10  $\mu\text{m}$ 로 설정하고;  $R_0 = 0$  nm 및  $R' = 122$  nm의 코트층을 여기에 적용시켰다. 상기 수득된 적층 위상차 필름의 광학 특성은  $R_0 = 16$  nm 및  $R' = 193$  nm이었다.

### 실시예 7

두께 100  $\mu\text{m}$ 의 고리형 폴리올레핀계 수지 필름('ARTON'; 상표명, JSR Corporation에 의해 제조)을 롤 대 롤 길이 단일축 배향 방법으로 연신시켜  $R_0 = 280$  nm 및  $R' = 140$  nm의 기관 필름을 수득하였다. 상기 기관의 필름 표면을 70  $\mu\text{m}^2/\text{분}$ 의 조건 하에 코로나 처리시키고, 여기에 폼 코터를 이용하여 실시예 3에서 사용된 바와 동일한 조성을 갖는 유기 점토 화합물 및 수지를 함유하는 유기 용매 분산 용액을 연속 적용하여 건조 후 필름 두께를 38  $\mu\text{m}$ 로 설정하고;  $R_0 = 0$  nm 및  $R' = 630$  nm의 코트층을 여기에 적용시켰다. 상기 수득된 적층 위상차 필름의 광학 특성은  $R_0 = 280$  nm 및  $R' = 770$  nm이었다.

### 발명의 효과

본 발명에 있어서, 종래 방법으로 달성되지 못하는 면적이 크고, 균일성이 우수하고 또한 광학 특성의 설정 범위가 넓은 이축 위상차 필름을 용이하게 제조할 수 있고, 결국 LCD의 시야각을 향상시킬 수 있다.

### (5) 청구의 범위

#### 청구항 1

기관으로서 투명 수지 필름 및 기관의 적어도 한쪽 표면에 적용된 굴절률 이방성을 갖는 하나 이상의 코트층을 포함하고, 여기에서 면내 지연값( $R_0$ )은 20 nm 이상이고, 필름 지상(遲相)축 부근 40°를 포함하여 측정되는 지연값( $R_{90}$ ) 및 면내 지연값( $R_0$ )으로부터 산출되는, 필름 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )은 40 nm 초과인 적층 위상차 필름.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 기관으로서 투명 수지 필름이 필름 면내에 배향되고, 면내 지연값( $R_0$ )이 20 nm 이상인 적층 위상차 필름.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 기관으로서 투명 수지 필름이 폴리카르보네이트 수지, 고리형 폴리올레핀 수지, 또는 셀룰로오스 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 적층 위상차 필름.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 굴절률 이방성을 갖는 코트층이 액정 화합물 및 액정 화합물을 경화시킴으로써 수득되는 재료로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 적층 위상차 필름.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 굴절률 이방성을 갖는 코트층이 유기 용매에 분산될 수 있는 1 종 이상의 유기 청토 화합물을 포함하는 적층 위상차 필름.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 굴절률 이방성을 갖는 코트층이 가용성 폴리이미드의 용액으로부터 제조되는 폴리이미드의 단독중합체를 포함하는 적층 위상차 필름.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 굴절률 이방성을 갖는 코트층이 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리(아미드-이미드) 및 폴리(에스테르-이미드)로 이루어진 군으로부터 선택되는 강성 막대형 중합체를 포함하는 적층 위상차 필름.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 굴절률 이방성을 갖는 코트층이 삼이한 굴절률을 갖는 재료로 구성된 층을 교대로 퇴적시킴으로써 형성되는 다층 박형 필름을 포함하는 적층 위상차 필름.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 면내 지연값( $R_0$ )은 20 nm 내지 300 nm 이고, 필름 지상측 부근  $40^\circ$  를 포함하여 측정되는 지연값( $R_{40}$ ) 및 면내 지연값( $R_0$ )으로부터 산출되는, 필름 두께 방향에서의 지연값( $R'$ )은 50 nm 내지 300 nm 인 적층 위상차 필름.

**청구항 10**

제 1 항에 따른 적층 위상차 필름 하나 이상의 시트 및 액정 셀을 포함하는 액정 표시장치.